

2<sup>e</sup> Série.

N<sup>o</sup> 10.

---

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY.

---

ÉTUDE  
DE  
L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE  
ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

---

THÈSE

présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy,  
le 11 août 1882

POUR OBTENIR LE DIPLÔME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE

Par Alfred HELD

NÉ A COLMAR (HAUT-RHIN)  
PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE, LICENCIÉ ES SCIENCES PHYSIQUES  
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES ET CHARGÉ DU COURS A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE  
DE PHARMACIE DE NANCY  
LAURÉAT DE L'ÉCOLE (MÉDAILLE D'OR 1881), MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY



NANCY  
IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT & C<sup>ie</sup>

11, RUE JEAN-LAMOUR, 11

---

1882







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555809\\_0034](https://archive.org/details/IA41555809_0034)

2<sup>e</sup> Série.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY.

N<sup>o</sup> 10.

---

ÉTUDE  
DE  
L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE

ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

---

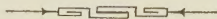
THÈSE

présentée et soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Nancy,  
le 11 août 1882

POUR OBTENIR LE DIPLÔME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE

Par Alfred HELD

NÉ A COLMAR (HAUT-RHIN)  
PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE, LICENCIÉ ES SCIENCES PHYSIQUES  
CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES ET CHARGÉ DU COURS A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE  
DE PHARMACIE DE NANCY  
LAURÉAT DE L'ÉCOLE (MÉDAILLE D'OR 1881), MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ DES SCIENCES DE NANCY



NANCY  
IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C<sup>ie</sup>

11, RUE JEAN-LAMOUR, 11

---

1882

## ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

---

Directeur . M. JACQUEMIN, ✱.

Directeur honoraire : M. OBERLIN, ✱.

Professeur honoraire : M. OBERLIN, ✱.

|                                                |   |                                     |
|------------------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Chimie inorganique. . . . .                    | } | M. JACQUEMIN, ✱, professeur.        |
| Chimie organique . . . . .                     |   |                                     |
| Chimie des corps organisés. . . . .            |   |                                     |
| Toxicologie . . . . .                          | } | M. SCHLAGDENHAUFFEN, professeur.    |
| Physique . . . . .                             |   |                                     |
| Histoire naturelle médicale. . . . .           | } | M. BLEICHER, ✱, professeur.         |
| Botanique et zoologie. . . . .                 |   |                                     |
| Matière médicale . . . . .                     |   | M. GODFRIN, chargé de cours.        |
| Pharmacie chimique . . . . .                   |   | M. HALLER, agrégé, chargé du cours. |
| Pharmacie galénique ( <i>cours compl.</i> )    |   | M. DELCOMINÈTE, chargé du cours.    |
| Minéralogie et hydrologie ( <i>Id.</i> ) . . . |   | M. HELD, chargé du cours.           |

---

Secrétaire-agent comptable : M. BONNET.

---

### EXAMINATEURS DE LA THÈSE.

M. JACQUEMIN, président.

MM. SCHLAGDENHAUFFEN et GODFRIN.

---

NOTA. — L'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver, ni les imputer.

A MA FAMILLE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE,

M. LE PROFESSEUR JACQUEMIN

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*Hommage respectueux.*

MAITRE HENRI DUBOIS

A MES MAITRES

DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

A MON PREMIER MAITRE

M. GAULT

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

*Faible témoignage de ma reconnaissance.*

ÉTUDE  
DE  
L'ÉTHER ACÉTYLCYANACÉTIQUE

ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

Par M. HELD

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE, CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES  
À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY



INTRODUCTION

L'étude des dérivés de l'éther acétylacétique, faite d'une façon très-étendue par un grand nombre de chimistes, ainsi que le prouve l'historique de la question, présentait une lacune.

On ne connaissait en effet de cet éther aucun dérivé cyanogéné analogue aux dérivés chlorés étudiés par M. Allihn et par M. Conrad. Sur les conseils de M. Haller, qui poursuit son étude sur l'action du cyanogène et du chlorure de cyanogène sur les molécules organiques sodées, nous avons essayé de combler cette lacune et cherché à obtenir les produits cyanés de substitution d'une partie des nombreux dérivés de cet éther.

L'introduction du radical cyanogène dans ces molécules souvent si complexes permettait d'espérer des résultats intéressants tant au point de vue de ces composés eux-mêmes que des nombreux dérivés auxquels ils devaient donner naissance.

Lorsque j'ai commencé ce travail sous l'inspiration de M. Haller et en collaboration avec lui, mon intention était, le premier

fait une fois établi par nous, de poursuivre pour mon propre compte l'étude de ces dérivés multiples et d'en faire l'objet d'un travail beaucoup plus complet que celui que je publie aujourd'hui.

Malheureusement, les circonstances ne me permettent pas de remplir complètement la tâche que je m'étais imposée, et m'obligent à publier aujourd'hui les résultats encore bien incomplets que j'ai obtenus jusqu'ici, quitte à continuer cette étude quand le temps me le permettra.

Je diviserai ce travail en trois chapitres :

Le premier, comprenant le résultat des recherches faites en commun avec M. Haller, traitera de la préparation de l'éther acétylacétique avec quelques légères modifications apportées par nous au procédé indiqué par Wislicenus; de la préparation de l'éther acétylcyanacétique et de ses propriétés.

Dans le deuxième chapitre je passerai en revue les différentes combinaisons salines de l'éther acétylcyanacétique et leurs propriétés.

Enfin, dans le dernier chapitre j'étudierai quelques produits de substitution de cet éther, en particulier l'éther acétylcyanobromacétique et les éthers acétyléthyl et acétylméthylcyanacétiques et leurs produits dérivés.

## HISTORIQUE.

L'éther acétylacétique a déjà été l'objet de nombreux travaux.

Découvert par *Geuther* en 1863, il a été surtout étudié dans ces derniers temps par *Wislicenus* et ses élèves.

Nous allons indiquer brièvement les nombreux dérivés auxquels il a donné naissance.

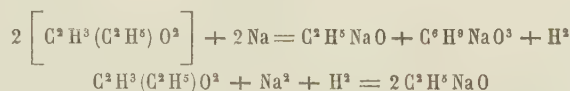
Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, l'éther acétylacétique a été préparé par *Geuther* (1), qui l'a obtenu d'abord par l'action

(1) *GEUTHER*, *Jahresbericht*, 1863, p. 323. — *Zeitschr. f. Chemie*, nouv. série, t. II, p. 5. — *Bull. Soc. chimiq.*, 1866, t. VI, p. 224.

du sodium sur l'acétate d'éthyle chauffé dans un courant d'hydrogène.

Il obtenait de cette manière une masse cristalline formée d'un mélange d'éthylate de sodium et d'un composé sodé qu'il appela éthyldiacétate de sodium.

Ce composé sodé, lavé à l'éther, était traité par un courant de gaz chlorhydrique sec, puis lavé à l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et rectifié. Le produit, rectifié à 180°, constituait de l'acide éthyldiacétique à peu près pur. *Geuther* montra que, dans l'action du sodium sur l'éther acétique, il se formait exclusivement de l'éthylate de sodium et de l'éthyldiacétate de sodium (1), d'après les formules :



Au début, *Geuther* considéra le composé  $\text{C}^6\text{H}^9\text{NaO}^3$  comme du diméthylène carbonéthylénate de sodium



dont l'acide aurait la constitution



acide qu'il appela plus tard acide éthyldiacétique, et qui n'est autre que l'éther acétylacétique.

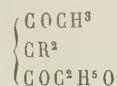
Après *Geuther*, *Frankland* et *Duppa* (2) étudièrent l'action consecutive du sodium et des iodures de méthyle, d'éthyle, d'amyle sur l'éther acétique.

Ces chimistes admettaient dans ces réactions la formation de deux classes de corps : les premiers, qu'ils appelaient éthers carbokétoniques, résultant de la duplication de la molécule d'éther acétique; les seconds résultant de la substitution de groupes alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans le méthyle de l'acide acétique.

(1) GEUTHER, *Jahresbericht*, 1868, p. 511.

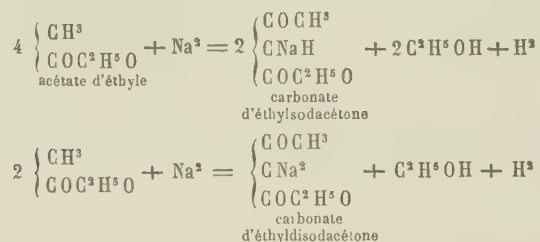
(2) FRANKLAND et DUPPA, *Ann. chim. et phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. XI, p. 487.

Ils attribuaient à la première classe la formule

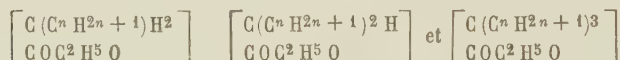


R représentant l'hydrogène ou un radical primaire.

Ils formulaient la réaction :



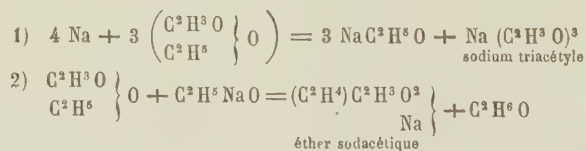
La seconde classe de ces corps répondait aux formules générales



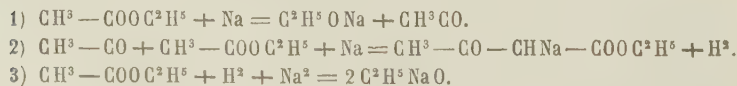
et dérivait des composés mono, di et trisodés correspondants.

Les auteurs admettaient dans la réaction un dégagement d'hydrogène, fait que nient absolument *Wanklyn* (1), *Ladenburg* (2), *Oppenheim* et *Precht* (3).

*Wanklyn* prétend qu'il ne se dégage d'hydrogène qu'autant que l'éther acétique renferme de l'alcool, et rend compte de la production d'éther acétylacétique par les formules :



*Oppenheim* et *Precht* n'admettent pas cette dernière interprétation : pour eux, la réaction est la suivante :

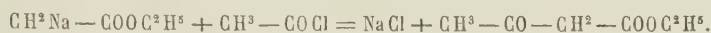


(1) WANKLYN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1868, p. 427. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 43.

(2) LADENBURG, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1870, p. 305.

(3) OPPENHEIM et PRECHT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1876, p. 318.

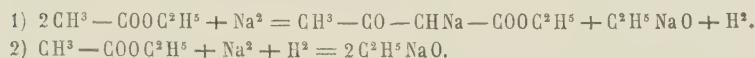
Avant eux, *Mixter* (1) avait réussi à préparer l'éther acétylacétique par l'action du chlorure d'acétyle sur le produit brut de l'action du sodium sur l'éther acétique :



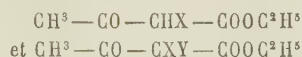
*Sesemann* (2) avait obtenu de même les acides benzyl et dibenzylacétiques par action du chlorure de benzyl sur l'éther acétique sodé.

C'est à *Wislicenus* (3) que revient l'honneur d'avoir expliqué d'une façon bien claire le mode de production de l'éther acétylacétique et des nombreux produits secondaires obtenus par *Frankland* et *Duppa*.

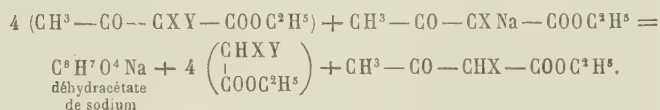
Pour ce chimiste, la formation de l'éther acétylacétique peut se représenter par les deux formules :



D'autre part, en traitant par des iodures alcooliques les éthers acétylsodacétique et acétyldisodacétique, *Wislicenus* obtint des composés répondant aux formules :



où X, Y représentent des radicaux alcooliques; c'est par l'action sur ces composés de substitution des éthers acétylméthyl et acétyléthylsodacétiques que l'auteur parvint à expliquer la production des éthers mono et dialkylacétiques de *Frankland* et *Duppa* :



Ces derniers, en faisant agir de l'iode d'éthyle, par exemple, sur de l'éther acétique dans lequel ils avaient fait dissoudre du sodium, obtenaient de l'éther ordinaire, de l'éther éthylacétique, diéthylacétique, éthylacétylacétique et diéthylacétylacétique.

*Wislicenus* démontre que l'éther ordinaire prenait naissance

(1) MIXTER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 499.

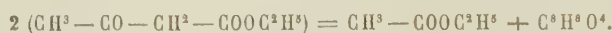
(2) SESEMAN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1873, p. 1085.

(3) WISLICENUS, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 685.

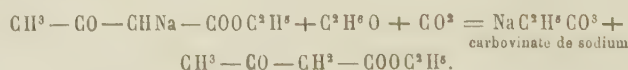
par action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium ; l'éther éthylacétylacétique par l'action de  $C^2H^5I$  sur l'éther acétylsodacétique ; celui-là en présence de l'éthylate de sodium donne de l'éther éthylacétique et éthylacétylsodacétique. Ce dernier en présence de  $C^2H^5I$  donne l'éther diéthylacétylacétique, qui est lui-même décomposé en partie par l'éthylate de sodium avec production d'éther diéthylacétique.

Plusieurs élèves de *Wislicenus* continuèrent l'étude de ces dérivés.

*Conrad* (1), en chauffant l'éther acétylacétique vers 230-250°, l'a dédoublé en éther acétique et acide déhydracétique :



En faisant agir l'acide carbonique sec sur l'éther acétylsodacétique, il obtint :



De même avec l'éther monochloracétique, il obtint l'éther monacétylsuccinique :



*J. Bonné* (2) a préparé le benzoylacétylacétate d'éthyle par l'action du chlorure de benzyle sur l'éther acétylsodacétique.

*Oppenheim* et *Pfaff* (3), en traitant l'éther acétylsodacétique par le chloroforme, ont obtenu l'éther oxyvitique.

*Zeidler*, *Ehrlich*, *Conrad*, etc. (4), préparèrent par des procédés analogues les éthers allylacétylacétique, mono et dibenzylacétylacétiques, méthyléthylacétylacétique, dichloréthylacétylacétique, etc.

*Rohrbeck* (5) a transformé le métylacétylacétate d'éthyle en

(1) *CONRAD*, *Bull. Soc. chim.*, t. XXII, p. 419. — *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 483.

(2) *J. BONNÉ*, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 483.

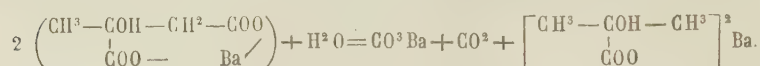
(3) *OPPENHEIM* et *PFÄFF*, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1874, p. 499.

(4) *ZEIDLER*, *EHRLICH*, *CONRAD*, etc., *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1875, p. 1034.

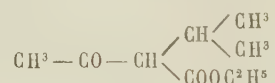
(5) *ROHRBECK*, *Berliner Berichte*, 1875, p. 1036.



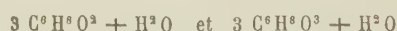
● Cet acide, bouilli avec de l'eau de baryte se décomposerait avec formation d'acide carbonique et d'acide acétonique :



Le même auteur, en faisant agir l'iodure d'isopropyle sur l'éther acétylsodacétique (1), obtint l'éther acétylisopropylacétique :

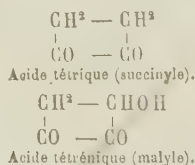


qui, traité par une ou deux molécules de brome puis par la potasse alcoolique, donna des corps cristallisés que ce chimiste avait d'abord pris pour de l'acide angélique et oxyangélique, mais qu'il reconnut plus tard (2) être des corps particuliers qu'il appela, le premier acide hexique, le second acide hexénique, répondant aux formules :



En opérant sur les éthers acéthyléthyl et acétylméthylacétiques, il obtint de même, avec le premier, les acides pentique et penténique  $3\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  et  $3\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  ; avec le second, les acides tétrique  $3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  et tétrénique  $3\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3 + \text{O}^2$ .

Enfin l'auteur, en étudiant les rapports qui unissent les acides tétrique, tétrénique et leurs homologues supérieurs au succinyle, malyle, et guidé par les produits de l'action de la potasse et du perchlorure de phosphore, conclut (3) à l'identité de l'acide tétrique avec le succinyle et de l'acide tétrénique avec le malyle et les formules :



Je citerai encore les travaux de Norton et Oppenheim (4) qui,

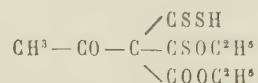
(1) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1876, t. LXXXIII, p. 449.

(2) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1877, t. LXXXIV, p. 1032.

(3) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 1879, t. LXXXVIII, p. 341.

(4) NORTON et OPPENHEIM, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 701.

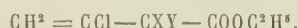
en traitant par le sulfure de carbone l'éther acétylsodacétique, obtinrent l'acide thiorufique  $C^{10}H^{14}S^2O^4$ , auquel ils assignent la constitution :



L'action du perchlorure de phosphore sur les alkyl et dialkyl-acétylacétates d'éthyle a donné à *Demarçay* (1) les composés :



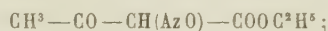
et, d'autre part :



*Rucker* (2), par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther acétylacétique, obtint l'acide méthylmonochlorocrotonique.

*Schnapp* (3), en soumettant l'éther diéthylacétylacétique à l'hydrogène naissant, obtint l'acide diéthyl- $\beta$ -oxybutyrique.

*V. Meyer* et *Zublin* (4) obtinrent de nombreux dérivés azotés de substitution en traitant l'éther acétylacétique par l'azotite de potasse et l'acide sulfurique ; ils ont pu isoler l'éther nitrosoacétylacétique



avec l'éther méthylacétylacétique, ils ont obtenu :

- 1° la nitrosoéthylméthylkétone,  $CH^3 - CO - CH(AzO)CH^3$  ;
- 2° du nitrosopropionate d'éthyle,  $CH^3 - CH(AzO) - COOC^2H^5$  ;
- 3° de l'acide nitropropionique.

En substituant l'azotate de diazobenzol à l'azotite de potasse, ils obtinrent l'acide diazobenzolacétylacétique :



L'action de la potasse sur l'éther acétylacétique a donné à *Wislicenus* (5) des résultats différents selon la concentration de la lessive alcaline.

(1) DEMARÇAY, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 733.

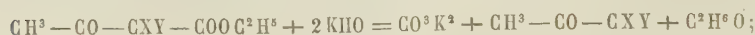
(2) RUCKER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 1954.

(3) SCHNAPP, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 1953.

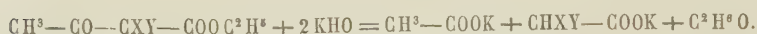
(4) V. MEYER et ZUBLIN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 2075 ; 1878, p. 320 et 692.

(5) WISLICENUS, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 2227.

Lorsque celle-ci est étendue, il se produit une décomposition donnant naissance à une acétone :



si elle est concentrée, la décomposition est plus profonde :



*Bohn* (1) étudia l'éther acétylisobutylacétique et ses dérivés, isamylméthylcétone, acide isobutylacétique, etc.

*Allihn* (2) obtint les éthers acétylacétiques mono et bichlorés par action du chlorure de sulfuryle.

*Precht* (3), en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans l'éther acétylacétique, obtint un composé  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{AzO}^2$  dérivant de l'union de 1 molécule  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$  avec 1 molécule  $\text{AzH}^3$ , et élimination d'une molécule d'eau.

*Kressner* (4), en faisant agir sur l'éther acétylsodacétique l'éther monochloracétique, obtint l'acide acétylsuccinique qui, traité par l'iodure de méthyle et le sodium, donne naissance à l'acide pyrotartrique.

Les éthers mono et dioctylacétylacétiques et cétylacétylacétiques ont été préparés par le procédé général par *Max Guthzeit* (5). Le composé dioctylique a donné, par action de la potasse aqueuse en solution concentrée, un acide isomère de l'acide stéarique  $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$  que l'auteur appelle acide isostéarique.

*G. Morris* (6) a repris l'étude du produit de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'éther acétylacétique. Le composé qu'il obtint différait de celui qu'avait préparé Demarçay en ce qu'il ne se décomposait pas par l'ébullition avec l'eau de baryte.

De plus, l'auteur, en traitant l'acide  $\alpha$ -méthylloxysuccinique ou acide oxypyrotartrique par l'acide iodhydrique fumant, obtint non pas l'acide pyrotartrique ainsi qu'il s'y attendait, mais de l'acide carbonique et de l'acide butyrique, et par distillation, de l'acide

(1) BOHN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 252.

(2) ALLIHN, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 567.

(3) PRECHT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 567.

(4) KRESSNER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1878, p. 1245.

(5) M. GUTHZEIT, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1880, p. 1983; 1881, p. 845

(6) G. MORRIS, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1880, p. 427.

citraconique et les autres produits de décomposition indiqués par *Demarçay*.

Enfin tout récemment, *Max Pröpper* (1), dit avoir obtenu, par l'action de l'acide azotique fumant sur l'éther acétylacétique et l'éther monochloracétique, les éthers nitrosoacétique et monochloronitrosoacétique.

## CHAPITRE I.

### Éther acétylcyanacétique.

#### I. — PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE.

Le point de départ de ce travail a été l'éther acétylacétique, dont je viens de faire aussi rapidement que possible l'histoire chimique.

Pour la préparation de cet éther, nous avons suivi le procédé indiqué par *M. Wislicenus* (2) et son élève *M. Conrad* comme étant le plus pratique et donnant le rendement le plus élevé :

On introduit dans un ballon d'environ 3 litres de capacité, surmonté d'un réfrigérant ascendant, 1 kilogramme d'éther acétique pur, exempt surtout d'alcool et d'eau, puis on y ajoute d'un seul coup 100 grammes de sodium coupé en petits fragments de la grosseur d'un pois.

Il se produit dès l'abord une réaction tumultueuse, accompagnée d'une forte élévation de température et d'une mousse abondante : on a soin pendant ce temps de refroidir le ballon et de l'agiter fréquemment. Lorsque la réaction se calme, on chauffe doucement au bain-marie en agitant souvent et fortement le ballon pour empêcher la formation de grumeaux, jusqu'à complète dissolution du sodium.

Cette opération ne doit pas durer plus de deux heures et demie,

(1) *Max Pröpper*, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1882, p. 1154.

(2) *Wislicenus*, *Liebigs Annalen*, t. CLXXXVI, p. 161.

sous peine de voir diminuer le rendement en éther acétylacétique. Quand la dissolution est achevée, on ajoute à la masse encore chaude 550 grammes d'acide acétique à 50 p. 100, on laisse alors refroidir, et on y ajoute encore environ un demi-litre d'eau distillée. Quand les deux couches liquides se sont bien séparées, on décante à l'aide d'un entonnoir à robinet la couche supérieure qu'on lave encore avec un peu d'eau. On la distille ensuite au bain-marie pour en retirer la majeure partie de l'éther acétique non attaqué et de l'alcool produit.

Le résidu de la distillation au bain-marie est ensuite soumis à la distillation fractionnée. La portion qui passe au-dessous de 100° est réunie à celle qui a distillé au bain-marie; par lavages à l'eau salée, on en retire encore environ 350 à 400 grammes d'éther acétique qu'on purifie et dont on se servira pour une nouvelle opération.

On fractionne ensuite au thermomètre entre :

100° et 130°  
130° et 165°  
165° et 175°  
175° et 185°  
185° et 200°

Le résidu de la distillation constitue une masse brune, visqueuse, d'où l'on peut encore retirer une quantité notable d'acide déhydracétique.

Après trois fractionnements opérés dans les limites de température indiquées plus haut, les produits passant entre 100°-175° et 185°-200° sont réduits à un faible volume.

Pour la plupart des usages, le liquide distillé entre 175°-185° est de l'éther acétylacétique d'une pureté suffisante.

On peut le purifier davantage par une nouvelle distillation entre 178°-182°, mais l'inconvénient de ces distillations répétées est que l'éther se décompose peu à peu, à la température de l'ébullition, en produits inférieurs et en acide déhydracétique.

Ce procédé permet d'obtenir 175 grammes d'éther acétylacétique, rendement maximum pour les quantités indiquées.

Néanmoins, ce rendement diminue considérablement quand la dissolution du sodium dure plus de deux heures et demie à trois heures ou qu'on opère sur de plus grandes quantités.

Demarçay est arrivé à élever ce rendement à 202 grammes par kilogramme d'éther acétique employé, en épuisant à l'éther acétique les eaux-mères aqueuses d'où s'est séparée la couche éthérée renfermant l'éther acétylacétique.

Ainsi que je l'ai dit au début, nous avons préparé l'acide acétylacétique qui a servi à nos recherches en suivant exactement les indications données par M. Wislicenus.

Le sodium employé était coupé en petits fragments cubiques d'une grosseur inférieure encore à celle qu'il recommande et, malgré cela, nous ne sommes presque jamais arrivés à une dissolution complète du métal au bout de deux heures et demie. Il nous a fallu presque toujours trois heures et quelquefois plus encore.

D'autre part, la distillation fractionnée à la pression ordinaire nous a donné des résultats peu satisfaisants : en opérant dans une cornue, la rectification était gênée par des soubresauts violents qui projetaient dans le récipient des quantités plus ou moins considérables du liquide très-coloré soumis à la distillation, ce qui nécessitait une nouvelle rectification du produit distillé; de plus, même en l'absence de ces accidents, nous avons constaté que trois fractionnements étaient à peine suffisants pour isoler tout l'éther acétylacétique entraîné à une température inférieure à 175°.

Comme, d'ailleurs, les distillations répétées étaient préjudiciables en ce qu'à la température de 175°-185° le produit se décomposait en partie, nous avons eu recours à la distillation dans le vide.

A cet effet, nous avons pris le point d'ébullition dans le vide, c'est-à-dire sous une pression moyenne de 0<sup>m</sup>,02 à 0<sup>m</sup>,025 de mercure de la portion distillant entre 175°-185° à la pression ordinaire.

En employant un ballon à long col muni d'un déflegmateur Henninger-Lebel à 4 ou 6 boules, tout le liquide distillait entre 79° et 90° à la pression mentionnée plus haut.

De cette façon nous sommes arrivés facilement, et au bout de deux fractionnements seulement, au rendement de 175 grammes par kilogramme d'éther acétique, indiqué par M. Wislicenus, rendement que nous avons même dépassé légèrement et qui a

atteint 178 à 179 grammes, résultat dû probablement à ce que l'éther acétylacétique ne se décomposait plus, n'étant plus soumis à une température aussi élevée.

Le produit ainsi obtenu était parfaitement limpide, incolore, d'une odeur agréable, fraîche, rappelant celle de la fraise, tandis qu'en opérant à la pression ordinaire le produit obtenu était toujours légèrement coloré en jaune verdâtre et possédait une odeur empyreumatique prononcée.

## II. — PRÉPARATION DE L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai mentionné plus haut que l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution, établie par *M. Wislicenus*, peut être représentée par  $\text{CH}^3\text{—CO—COOC}^2\text{H}^5$ , jouit de la propriété d'échanger la moitié ou la totalité de l'hydrogène du groupement  $\text{CH}^3$  contre un ou deux atomes des métaux alcalins par action directe du métal, et j'ajouterai même contre des métaux tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, le magnésium, l'aluminium (1), par simple agitation de l'éther acétylacétique avec la solution potassique ou ammoniacale de l'oxyde métallique.

En faisant agir sur les composés mono ou disodés de substitution de cet éther des iodures de radicaux alcooliques ou des chlorures de radicaux acides, on arrive à des corps dont la formule générale est :



ainsi que je l'ai déjà indiqué, formule dans laquelle *X*, *Y*, représentent soit un radical alcoolique, soit un radical acide, propriété qui a été mise à profit par *M. Wislicenus* et ses élèves pour préparer de nombreux dérivés répondant à cette formule.

Nous basant à notre tour sur cette propriété, nous avons cherché, *M. Haller* et moi, à obtenir le dérivé cyané de l'éther acétylacétique, qu'aucun auteur n'avait encore obtenu ou tenté d'obtenir.

(1) Max CONRAD, *Liebig's Annal.*, t. CLXXXVIII, p. 269.

Nos recherches ont été couronnées de succès, et c'est l'étude de ce produit cyané et de quelques-uns de ses dérivés qui fait l'objet de ce travail.

Ici encore je suivrai l'ordre chronologique dans l'exposition des essais faits pour préparer ce corps et obtenir un rendement satisfaisant.

Les premières tentatives ne donnèrent pas de résultat, les conditions dans lesquelles nous nous étions placés ne nous ayant pas permis d'isoler une quantité appréciable de produit, même impur. Le premier essai fut fait de la manière suivante :

Dans un matras de 500 à 600 centimètres cubes nous introduisons 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique additionné de 200 grammes d'alcool absolu ; nous y faisons dissoudre ensuite 10 grammes de sodium coupé en petits fragments de la grosseur d'un pois. Le matras était surmonté d'un réfrigérant ascendant destiné à condenser et faire refluer les vapeurs produites par l'élévation de température due à la dissolution du sodium.

Cette dissolution achevée, on faisait arriver dans ce mélange, par un tube assez large traversant son bouchon, un courant de cyanogène desséché sur du chlorure de calcium.

Pendant tout le temps que dura le courant de cyanogène, le ballon renfermant le liquide alcoolique était chauffé au bain-marie.

Ce liquide ne tarda pas à prendre une couleur jaune foncé qui devint brune ensuite. Le courant de cyanogène fut interrompu lorsque le liquide alcoolique en fut saturé et que l'odeur de cyanogène se manifesta à l'extrémité supérieure du réfrigérant ascendant, c'est-à-dire au bout d'environ une heure.

Le liquide renfermé dans le ballon fut alors additionné d'environ 200 grammes d'eau distillée et agité avec de l'éther ; la solution éthérée fut décantée après repos suffisant, décolorée au charbon et évaporée : je n'obtins comme résidu qu'une masse noire amorphe, tachant fortement les doigts en jaune brunâtre et qui n'était autre qu'un produit secondaire dû à l'action du cyanogène sur l'alcool.

La liqueur hydroalcoolique, séparée de la solution éthérée par

décantation fut alors acidulée à l'acide sulfurique et de nouveau agitée avec de l'éther.

Cette fois encore, le liquide ne me laissa par évaporation qu'une masse noire assez visqueuse et peu abondante.

Nous verrons plus loin que je suis arrivé dans la suite à retirer l'éther acétylcyanacétique de ce résidu, mais alors que je connaissais déjà les propriétés de cet éther.

En résumé, l'action directe du cyanogène sur l'éther sodacétylacétique en présence de l'alcool ne me donna d'abord pas de résultat.

Un autre essai fait en présence du benzol cristallisable au lieu d'alcool absolu, fut tout aussi infructueux : le résultat fut pire encore, car je n'obtins qu'une masse noire, absolument poisseuse que je ne pus même retirer de mon ballon sans le briser.

Devant cet insuccès, dû certainement à l'emploi du cyanogène, nous eûmes recours au chlorure de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène gazeux que nous avons employé était préparé par le procédé *Cahours et Cloëz*, en saturant de chlore gazeux une solution de 200 grammes de cyanure de mercure dans 6 litres d'eau placés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. Au bout de 24 heures de contact pendant lesquelles on agitait fréquemment le vase bien bouché, on chauffait légèrement dans un ballon la quantité de cette solution nécessaire pour une opération (environ 3 litres pour la quantité d'éther acétylacétique employé); le chlorure de cyanogène gazeux se dégagait, puis traversait un flacon et un long tube en verre, remplis tous deux de tournure de cuivre pour retenir le chlore, se desséchait dans un tube en *U* rempli de chlorure de calcium et était enfin dirigé ainsi purifié et desséché dans un ballon renfermant la solution d'éther sodacétylacétique dans l'alcool absolu.

Cette dissolution était préparée en traitant 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique additionné de son poids d'alcool absolu, par 10 grammes de sodium décapé et coupé en petits fragments.

On refroidissait à l'eau le vase où se faisait l'opération : la dissolution de sodium n'exigeait pas plus d'un quart d'heure pour

être complète, et la liqueur avait pris alors une couleur jaune ambré, tout en restant parfaitement limpide.

Quand on fait passer dans cette liqueur refroidie un courant de chlorure de cyanogène, elle commence par s'épaissir, puis s'échauffe fortement.

A ce moment, on refroidit le ballon qui sert à l'opération en le plongeant dans l'eau froide qu'on renouvelle de temps en temps.

Peu à peu, la liqueur se décolore et se trouble; ce trouble continue à s'accroître jusqu'à saturation complète par le chlorure de cyanogène. Le produit de la réaction offre alors une consistance sirupeuse, et est devenu d'un blanc légèrement jaunâtre.

Il est facile de s'assurer que la saturation du produit sodé par le chlorure de cyanogène est complète, car si on a soin d'agiter fréquemment et de refroidir le ballon dans lequel se passe la réaction, on ne perçoit l'odeur irritante du chlorure de cyanogène qu'au bout d'environ une demi-heure, quand tout le liquide en est saturé. De plus, quand la saturation est achevée, une goutte du liquide déposée sur un papier rouge de tournesol ne le bleuit plus.

Le produit de la réaction est alors étendu d'environ 150 à 200<sup>cc</sup> d'eau distillée qui produit une solution complètement limpide, d'un jaune légèrement orangé, possédant une réaction franchement acide.

On neutralise par une solution de carbonate de soude, on fait passer un courant d'air pour chasser le chlorure de cyanogène en excès et on agite avec de l'éther.

Pour éviter toute confusion, j'appellerai liqueur A la liqueur éthérée ainsi obtenue et liqueur B le liquide aqueux.

Ce liquide B est séparé par décantation de la liqueur éthérée A. On en chasse l'éther par un courant d'air, puis on acidule par un léger excès d'acide sulfurique.

L'addition d'acide sulfurique produit dans la liqueur aqueuse un précipité blanc abondant qui ne tarde pas à se rassembler au fond du vase sous forme de gouttelettes huileuses d'un jaune plus ou moins foncé; si on n'avait pas chassé l'éther encore dissous dans la liqueur aqueuse B, ces gouttelettes ne se seraient pas rassemblées au fond du vase, mais il se serait formé à la sur-

face une couche éthérée rougeâtre renfermant en dissolution ce composé huileux qui n'est autre que l'éther acétylcyanacétique.

Dans l'un et l'autre cas, le liquide acide est agité avec une petite quantité d'éther qui suffit pour rassembler tout le produit à la partie supérieure.

On décante et on obtient de cette manière :

1° Une liqueur éthérée C ;

2° Un liquide aqueux acide D.

Ce dernier est encore une fois agité avec un peu d'éther qu'on décante et qu'on réunit à la portion C.

Traitement de ces différents liquides :

*Liqueur A.* — La solution est desséchée avec du chlorure de calcium, puis distillée au bain-marie pour en retirer l'éther. Le résidu de la distillation, environ 6-8 centimètres cubes, a été fractionné au bain de sable : un quart à peu près de ce résidu d'ailleurs peu abondant a passé entre 100°-175°.

De 175° à 185°, j'ai recueilli environ le double d'un liquide éthéré, plus dense que l'eau, possédant une odeur rappelant celle de la fraise et donnant une coloration rose violacé avec le perchlorure de fer très-étendu.

C'était de l'éther acétylacétique qui avait échappé à l'action du sodium et du chlorure de cyanogène (1).

Il est resté dans la rectification une masse brune, analogue à celle qu'on trouve dans la cornue en rectifiant l'éther acétylacétique et que Geuther a démontré renfermer de l'acide déhydracétique.

*Liqueur C.* — La solution éthérée que j'ai appelée liqueur C et qui s'obtient en traitant par l'éther le liquide aqueux B additionné d'acide sulfurique, est distillée au bain-marie pour en retirer la majeure partie de l'éther. Le résidu de cette distillation constitue la partie importante de la préparation, puisqu'il se compose d'éther acétylcyanacétique encore mélangé d'éther, d'alcool et de matières colorantes.

(1) On peut remarquer en effet que 65 grammes ( $\frac{1}{2}$  molécule) d'éther acétylacétique exigeraient 118<sup>r</sup>,50 de sodium pour être complètement transformés en éther monosodé ; on n'emploie que 10 grammes de sodium pour éviter la production d'éther acétyldisodacétique.

Disons tout de suite que le liquide D ne renferme plus que du sulfate de soude avec excès d'acide sulfurique et est rejeté.

L'éther acétylcyanacétique obtenu par évaporation ou distillation de la liqueur C est impur et fortement coloré en jaune-orange.

Par évaporation sous une cloche à dessiccation, on arrive quelquefois au bout de vingt-quatre heures à des cristaux prismatiques enchevêtrés, encore colorés, baignés d'un liquide rougeâtre.

J'ai essayé de décanter et de reprendre ces cristaux, après les avoir fait égoutter, par une nouvelle quantité d'éther et de faire cristalliser.

Ce procédé est applicable, mais il est malheureusement trop long à cause de la difficulté avec laquelle cristallise l'éther acétylcyanacétique, et trop dispendieux, car le rendement en produit pur est fortement abaissé.

Cette difficulté qu'éprouve l'éther à cristalliser tient à une tendance très-prononcée à la surfusion que possède ce corps, ainsi que je l'indiquerai plus loin.

J'ai essayé pour la purification de mettre à profit la propriété que possède cet éther de se combiner à des hydrates alcalins ou alcalino-terreux pour donner des composés cristallisés faciles à purifier et d'où j'aurais retiré l'éther en traitant la solution aqueuse d'une de ces combinaisons par l'acide sulfurique. Mais ici encore, malgré la pureté absolue des combinaisons cristallisées, je n'ai pu isoler qu'un produit coloré.

Le moyen le plus pratique et qui m'a donné les meilleurs résultats pour obtenir cet éther pur et incolore a été la distillation dans le vide.

Pour cela, le résidu de la distillation de liqueur éthérée C était logé dans un rectificateur d'environ 150° muni d'un thermomètre et relié au moyen d'une petite allonge à un récipient tubulé ordinaire; ce dernier était mis en communication par sa tubulure avec une trompe qui faisait le vide dans l'appareil et qui fonctionnait pendant toute l'opération pour maintenir constante la pression qu'indiquait un manomètre.

Sous une pression de 0<sup>m</sup>,015 à 0<sup>m</sup>,020 de mercure il distillait fort peu de chose au-dessous de 60°, puis tout à coup le thermomètre montait rapidement jusqu'à 119°, température à laquelle

l'éther acétylcyanacétique distillait la plupart du temps sans bouillir. Il venait se condenser dans le récipient un liquide incolore, réfringent, qui se prenait souvent en une masse cristalline pendant la distillation dans l'allonge ou subitement dans le récipient.

Le rendement moyen a été de 35 grammes d'éther acétylcyanacétique cristallisé et pur pour 65 grammes d'éther acétylacétique. L'éther acétylcyanacétique ainsi obtenu constitue, à l'état solide, une masse cristalline blanche formée d'une infinité de petits cristaux groupés en houppes d'une odeur fraîche, d'une saveur brûlante, possédant une réaction acide très-prononcée.

La densité de l'éther à l'état liquide, à la température de 19°, est de 1,102. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, déliquescent dans les vapeurs d'éther, de chloroforme, de sulfure de carbone et de benzine.

A 26°, ces cristaux fondent en un liquide incolore, parfaitement limpide, se solidifiant difficilement.

J'ai pu, en effet, l'amener, dans un tube plongé dans un mélange réfrigérant, à une température de  $-15^{\circ}$  sans le faire cristalliser; mais l'addition d'un cristal de cet éther au liquide en surfusion en provoquait la solidification instantanée.

Cette particularité en rend le maniement assez délicat, car les cristaux renfermés dans des flacons fondent sitôt qu'on les prend en main.

L'analyse élémentaire de ce corps pulvérisé et desséché dans le vide pendant 48 heures en présence d'acide sulfurique nous a donné les résultats suivants :

*Dosage de l'azote.*

Matière. . . 0,4029      Ammoniaque trouvée. 0,0442, soit Az = 0,0364

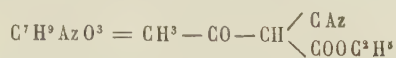
*Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

|                              |        |                               |        |
|------------------------------|--------|-------------------------------|--------|
| I. Poids de la substance . . | 0,4804 | II. Poids de la substance . . | 0,1733 |
| Trouvé : CO <sup>2</sup> =   | 0,9549 | Trouvé : CO <sup>2</sup> =    | 0,343  |
| — H <sup>2</sup> O =         | 0,273  | — H <sup>2</sup> O =          | 0,0946 |

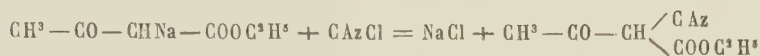
Ce qui fait en centièmes :

|             | I.    | II.   | Calculé pour C <sup>7</sup> H <sup>3</sup> AzO <sup>3</sup> |
|-------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------|
| C . . . . . | 54.21 | 53.97 | 54.19                                                       |
| H . . . . . | 6.3   | 6.06  | 5.80                                                        |
| Az. . . . . | 9.03  | 9.03  | 9.03                                                        |
| O . . . . . | 30.19 | 30.67 | 31.43                                                       |

Cette composition nous permet d'assigner à ce corps la formule



d'après son mode de formation :



À propos de la préparation de l'éther acétylcyanacétique, j'ai signalé l'insuccès que j'avais d'abord éprouvé en faisant agir le cyanogène sur le sodacétylacétate d'éthyle en présence de l'alcool ou de benzol.

J'ai fait, depuis, un nouvel essai en présence d'alcool seulement et, grâce à la connaissance des propriétés du corps que je voulais obtenir, je suis arrivé à l'isoler par ce procédé, mais le rendement a été très-faible et la purification du corps fort difficile. Au lieu de 35 grammes d'éther acétylcyanacétique, je n'en ai obtenu que 1 gramme à 1<sup>er</sup>,50 au maximum pour les mêmes quantités d'éther acétylacétique employé.

Un autre essai fait en présence de la benzine cristallisable comme dissolvant, mais en opérant avec le chlorure de cyanogène, m'a donné un rendement aussi élevé que par le procédé que j'ai toujours suivi; néanmoins, je préfère ce dernier, car la dissolution du sodium n'exige que dix minutes à un quart d'heure en présence de l'alcool, tandis qu'elle dure au moins 2 heures et demie lorsqu'on emploie la benzine.

### III. — ACTION DE LA POTASSE SUR L'ÉTHER ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

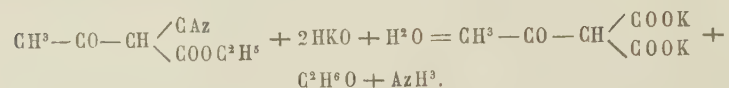
En assignant à l'éther acétylcyanacétique la formule de constitution



que son mode de formation permet de lui supposer, l'action de la potasse doit produire deux effets :

- 1° Saponification de la fonction éther;
- 2° Transformation de la fonction nitrile en fonction acide.

Ces deux réactions simultanées peuvent se représenter par la formule :



Il était donc permis d'espérer obtenir de l'acétylmalonate de potassium.

Dans ce but, nous avons traité 10 grammes d'éther acétylcyanacétique par 15 grammes de potasse caustique à l'alcool renfermant 70 p. 100 d'alcali réel, en dissolution dans 100 à 120 grammes d'alcool à 95°.

La solution alcaline a été chauffée à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et n'a pas tardé à dégager une quantité notable d'ammoniaque. Au bout de deux heures et demie à trois heures, ce dégagement avait cessé presque complètement.

Le liquide alcalin a été acidulé, après refroidissement, à l'acide sulfurique étendu et agité avec de l'éther.

L'addition d'acide sulfurique a provoqué un violent dégagement de gaz carbonique.

La solution éthérée, soumise à l'évaporation a laissé un résidu blanchâtre, presque insignifiant, très-facilement fusible, constitué par de l'éther acétylcyanacétique non attaqué.

La solution aqueuse, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et d'eau a été, après agitation avec l'éther, distillée en cornue.

Le liquide distillé possédait une réaction très-acide et une odeur d'acide acétique prononcée. Ce liquide a été neutralisé par le carbonate de baryte, filtré et concentré; la solution concentrée du sel de baryum a été précipitée par un excès de nitrate d'argent en solution aqueuse; j'ai obtenu de cette manière un abondant précipité qui, recueilli sur filtre, lavé et repris par l'eau distillée bouillante, s'est dissous en grande majorité; la partie insoluble dans l'eau bouillante était du chlorure d'argent.

La solution argentique filtrée bouillante a laissé déposer, par refroidissement dans l'obscurité, des cristaux nacrés, blancs, que j'ai recueillis, séchés à 110° et analysés.

Le dosage de l'argent dans ce composé m'a donné les résultats suivants :

Poids de la substance sèche : 0,4299.

Chlorure d'argent trouvé : 0.3673, soit  $\text{Ag} = 0,2774$ , ce qui fait en centièmes :  $\text{Ag p. 100} = 64.39$ , alors que l'acétate d'argent renferme 64.67 p. 100 d'argent.

J'ai donc déjà, comme produit de dédoublement de l'éther acétylcyanacétique sous l'influence de la potasse, de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Ce dernier, il est vrai, n'a pas donné lieu à une analyse, mais je démontrerai plus loin sa production, par un procédé différent.

Restait à rechercher l'alcool parmi les produits probables de décomposition de l'éther acétylcyanacétique.

A cet effet, j'ai traité 10 grammes d'éther acétylcyanacétique en solution alcoolique par du carbonate de potasse pour obtenir le dérivé potassique de substitution. (Voir plus loin.) La solution alcoolique, filtrée pour en séparer l'excès de carbonate de potasse, a été évaporée au bain-marie et le résidu desséché à l'étuve à  $130^{\circ}$  pendant deux heures pour chasser toute trace d'alcool.

La combinaison potassique ainsi obtenue a été dissoute dans l'eau distillée, additionnée de 10 grammes de potasse caustique et chauffée à l'ébullition pendant trois heures dans un appareil à reflux.

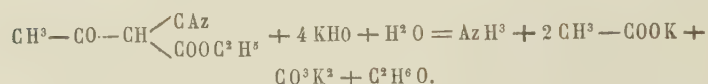
Au bout de ce temps, j'ai distillé le produit de la réaction et recueilli environ  $80^{\circ}$  d'un liquide fortement ammoniacal.

Ce liquide a été mis à digérer sur du carbonate de potasse calciné pour le déshydrater. Après douze heures de digestion sur le carbonate de potasse, j'ai distillé au bain-marie et recueilli 3-4 centimètres cubes d'un liquide incolore toujours très-chargé d'ammoniaque. Après avoir neutralisé par l'acide sulfurique étendu, j'ai distillé une dernière fois au bain-marie et obtenu un liquide possédant une odeur alcoolique prononcée et caractéristique : j'y ai ajouté quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude et de l'iode jusqu'à coloration jaune clair persistante.

Au bout d'une demi-heure environ, il s'est déposé de ce liquide des cristaux jaunes microscopiques d'iodoforme, d'une odeur caractéristique.

Je pouvais donc conclure à la présence de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque dans les produits de dédoublement de l'éther acétylcyanacétique sous l'influence de la potasse.

La formule de cette décomposition est donc :



Les produits de décomposition prévus étaient l'alcool et l'ammoniaque, mais il n'est pas surprenant que, dans les conditions de l'opération, l'acide acétylmalonique, qui a pu se former un instant, se soit décomposé lui-même en acide acétique et acide malonique d'abord, puis ce dernier à son tour en acide acétique et acide carbonique qui sont ses produits de décomposition habituels.

Le temps m'a manqué pour poursuivre cette étude dans ses différentes phases, mais mon intention est de la reprendre et je ne désespère pas d'arriver à reproduire l'acide malonique ou un de ses dérivés immédiats.

#### IV. — ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLCYANACÉTIQUE.

Dans ce qui précède, j'ai exposé le résultat de nos recherches faites en commun avec M. le professeur Haller. La dernière partie de ce travail, dont je viens de parler, ne nous ayant pas donné le résultat que nous espérions, j'ai repris cet essai par un moyen différent, sans être plus heureux, il faut l'avouer. Du moins suis-je arrivé à confirmer, par une voie différente, les résultats obtenus précédemment.

L'action de la potasse sur la molécule acétylcyanacétate d'éthyle ayant dépassé le but que nous cherchions à atteindre, j'ai essayé d'y arriver en substituant à cet agent l'acide chlorhydrique concentré pour tâcher d'opérer la transformation du groupe CAz en fonction acide, sans aller jusqu'à la décomposition complète.

Pour cela, j'ai introduit dans des tubes en verre épais de 25 à 30 centimètres de longueur un mélange de 2 grammes d'éther acétylcyanacétique avec 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré pur.

Ces tubes, scellés à la lampe, ont été chauffés pendant quatre heures au bain d'air à la température de 110°-115°.

À l'ouverture du premier tube, il s'est produit une violente explosion, accompagnée d'un dégagement tumultueux de gaz et projection en dehors du tube de la majeure partie de son contenu.

Les autres tubes ont été ouverts avec les précautions recommandées en pareil cas et les gaz qui se sont dégagés ont été recueillis sur la cuve à mercure après avoir traversé trois flacons laveurs dont le premier renfermait de l'eau distillée, le second de l'eau de baryte et le troisième encore de l'eau distillée.

Un seul de ces tubes scellés a suffi à remplir de gaz ainsi lavé une éprouvette de 80<sup>cc</sup> placée sur la cuve à mercure.

Le dégagement de gaz terminé, j'ai pu constater :

1° Que l'eau du premier flacon laveur était devenue franchement acide, acidité due à de l'acide chlorhydrique;

2° Que l'eau de baryte du second flacon s'était fortement troublée et avait laissé déposer un abondant précipité blanc [de carbonate de baryte];

3° Que le liquide du dernier flacon laveur était resté limpide et neutre au papier de tournesol.

Ces trois flacons renfermaient après l'opération un gaz incolore, d'une odeur éthérée douce, rappelant celle du chloroforme et brûlant avec une flamme verte peu éclairante.

Le gaz recueilli dans l'éprouvette possédait les mêmes caractères; ce gaz a été enflammé et, après sa combustion, l'addition d'une solution de nitrate d'argent dans l'éprouvette m'a donné par agitation un abondant précipité blanc cailleboté de chlorure d'argent.

Je pouvais donc conclure à la présence de l'acide carbonique et du chlorure d'éthyle dans les gaz provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther acétylcyanacétique.

Restait à retrouver les deux autres produits de décomposition, identiques à ceux obtenus par l'action de la potasse, savoir

l'ammoniaque et l'acide acétique, si l'acide chlorhydrique avait agi dans le même sens que la potasse.

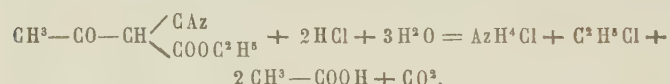
J'ai recherché ces deux produits dans le liquide renfermé dans les tubes scellés après le départ des gaz.

Ce liquide, fortement acide, a été étendu d'eau, filtré, puis exactement neutralisé par la potasse et évaporé à siccité au bain-marie.

Le résidu de l'évaporation au bain-marie a été repris par l'alcool à 95° bouillant; la partie insoluble dans l'alcool séparée par filtration a été reprise par l'eau et traitée par une solution de potasse : j'ai obtenu ainsi un dégagement d'ammoniaque facile à caractériser.

Le liquide alcoolique, additionné d'acide sulfurique concentré et bouilli pendant quelques instants, a donné naissance à de l'éther acétique que son odeur caractérise nettement.

Je me trouvais donc en présence des mêmes produits de décomposition que ceux obtenus par l'action de la potasse. Cette décomposition peut être représentée par l'équation :



## CHAPITRE II.

### Combinaisons salines de l'éther acétylcyanacétique.

J'ai signalé plus haut la propriété que possèdent l'éther acétylacétique et son dérivé monochloré, de former des combinaisons métalliques définies, soit par substitution directe du métal à un ou deux atomes d'hydrogène du groupement  $\text{CH}^3$ , comme dans le cas des métaux alcalins, soit indirectement par action sur cet éther de solutions ammoniacales ou potassiques de certains oxydes, tels que ceux de cuivre, de cobalt, de nickel, de magnésium, d'aluminium et même de zinc et de plomb, ces deux derniers donnant des dérivés de substitution métallique, mélangés d'oxyde.

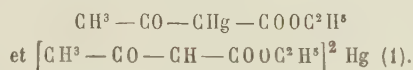
La formule générale de ces combinaisons est :



$n$  représentant un facteur égal à l'atomicité du métal combiné, dans le cas où la substitution ne porte que sur un atome d'hydrogène du groupe  $\text{CH}^2$ .

Pour les métaux alcalins, la substitution peut être plus profonde et faire disparaître complètement l'hydrogène de ce groupe.

Il en est de même du mercure qui, par action de l'oxyde de mercure précipité sur l'éther acétylacétique, donne naissance aux deux dérivés :



Nous pouvions nous attendre à obtenir des dérivés analogues en partant de l'éther acétylcyanacétique, avec cette restriction cependant qu'un atome d'hydrogène du groupe  $\text{CH}^2$  ayant été remplacé par le radical  $\text{CAz}$ , il n'en restait plus qu'un susceptible d'être remplacé par un atome de métal.

Cette prévision a été non-seulement confirmée, mais même dépassée.

En effet, l'éther acétylcyanacétique se dissout dans les alcalis et s'y unit pour former des combinaisons cristallisables : il s'unit aux hydrates alcalino-terreux pour donner des sels cristallisés. Les dissolutions de ces combinaisons salines font avec les sels, tels que ceux de cuivre, de plomb, de cobalt, de nickel, la double décomposition et donnent des dérivés métalliques correspondants.

Enfin, la particularité la plus curieuse et la plus intéressante, qui nous faisait dire que nos prévisions avaient été dépassées, cet éther acétylcyanacétique, en présence de l'eau ou de l'alcool, *décompose les carbonates métalliques* même insolubles, tels que ceux de calcium, de baryum, de plomb, etc.

Ils se comportent en cela comme le dérivé cyanomalonique obtenu par M. Haller. Cette propriété est remarquable en ce que

(1) MAX CONRAD, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXVIII, p. 269. — HELLON et OFFENHEIM, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, p. 699.

ces corps ne sont pas des acides ainsi que leur mode de formation le démontre; ils ne possèdent en effet qu'un seul groupe carboxyle, c'est-à-dire une seule fonction acide qui est elle-même saturée par un radical alcoolique, ce qui en fait un éther.

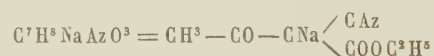
Ces sortes d'acides pouvaient, jusqu'à un certain point, être comparés aux acides picrique, oxypicrique, dérivés nitrés de phénols dont la fonction phénolique est transformée en fonction acide par l'introduction du groupe  $AzO^2$  dans la molécule.

Ces dérivés métalliques de l'éther acétylcyanacétique diffèrent de ceux de l'éther acétylacétique par une stabilité beaucoup plus grande, car ils ne sont pas décomposés comme ceux-ci par l'eau bouillante.

Ils cristallisent, de plus, assez facilement, sauf quelques rares exceptions.

Je vais passer en revue ceux de ces composés que j'ai préparés, en insistant surtout sur ceux qui ont servi à déterminer la composition de l'éther acétylcyanacétique, concurremment avec l'analyse organique de ce dernier (1).

*Le sel de sodium*



s'obtient en saturant l'éther acétylcyanacétique dissous dans l'alcool aqueux par une solution de carbonate de soude en excès.

La solution est évaporée à siccité et le résidu repris par l'alcool concentré.

La solution alcoolique filtrée est soumise à l'évaporation lente sous une cloche à dessiccation. La cristallisation de ce sel est très-lente à s'opérer, et ne commence guère qu'en solution presque sirupeuse.

On obtient alors soit de longues et fines aiguilles prismatiques, soyeuses, groupées en faisceaux, soit des aiguilles plus courtes groupées autour d'un centre et présentant l'aspect de houppes volumineuses presque sphériques.

Ces cristaux sont solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

(1) Les sels de soude et de chaux ont été étudiés par M. Haller et par moi. Le dernier a servi à des dosages d'azote.

Ils ne renferment pas d'eau de cristallisation.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

|                               |        |                                                 |        |
|-------------------------------|--------|-------------------------------------------------|--------|
| I. Poids de la substance. . . | 0,4540 | SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> trouvé. . . . . | 0,1797 |
| II. — — . . .                 | 0,4950 | — — . . . . .                                   | 0,1975 |
| III. — — . . .                | 0,2925 | — — . . . . .                                   | 0,1171 |

ce qui donne en centièmes :

|                    |       |                               |
|--------------------|-------|-------------------------------|
| I. Na p. 100 . . . | 12.81 | } Calculé : Na p. 100. 12.99. |
| II. — . . .        | 12.95 |                               |
| III. — . . .       | 12.96 |                               |

*Sel de potassium.*



Ce sel s'obtient comme le précédent. Il m'a été impossible de le faire cristalliser ; il s'est toujours présenté sous forme de croûtes mamelonnées, déliquescentes, devenant jaunâtres par dessiccation.

*Sel d'argent*,  $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CAg} \begin{cases} \text{CAz} \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{cases}$ . Se prépare par double décomposition entre des solutions aqueuses du sel de soude et de nitrate d'argent. Il se produit un abondant précipité blanc caillé, soluble dans l'eau bouillante, surtout en présence des précipitants, et qui se dépose de sa solution bouillante filtrée sous forme de flocons blancs, ne présentant aucune apparence cristalline, et très-altérables.

La facilité si grande avec laquelle ce sel se décompose à la lumière m'a empêché de le recueillir et de m'en servir pour y doser d'une part l'argent et en faire l'analyse organique de l'autre.

*Sel de magnésium*,  $[\text{C}^7\text{H}^8\text{AzO}^3]^2\text{Mg}$ . Ce sel se prépare facilement par dissolution du carbonate de magnésie dans une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique. La solution filtrée bouillante laisse déposer des cristaux prismatiques microscopiques, enchevêtrés, blancs, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

*Sel de baryum*,  $[\text{C}^7\text{H}^8\text{AzO}^3]^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ . S'obtient comme le précédent par dissolution du carbonate de baryte dans une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique.

Par évaporation lente, j'ai obtenu des mamelons blancs assez volumineux, formés d'aiguilles cristallines très-fines, groupées autour d'un noyau central et présentant l'aspect de moisissures.

Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

|                                    | I.     | II.    |
|------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance. . .         | 0,4532 | 0,5755 |
| Perte de poids à 140°. . .         | 0,0376 | 0,0451 |
| SO <sup>4</sup> Ba trouvé. . . . . | 0,2149 | 0,2731 |

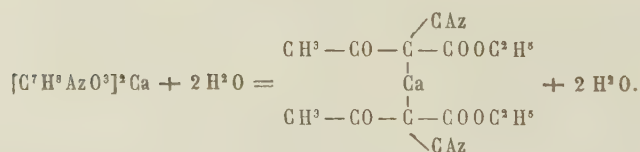
Ce qui fait en centièmes :

|                            | I.    | II.   | Calculé. |
|----------------------------|-------|-------|----------|
| H <sup>2</sup> O . . . . . | 8.16  | 7.83  | 7.49     |
| Ba. . . . .                | 30.38 | 30.36 | 30.78    |

ce qui correspond à la formule [C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>AzO<sup>3</sup>]<sup>2</sup> Ba + 2 H<sup>2</sup>O.

*Sel de strontium.* Ce sels'obtient comme le précédent par action de l'éther acétylcyanacétique en solution hydro-alcoolique sur le carbonate de strontium. On obtient par évaporation lente des cristaux prismatiques rhomboïdaux, trop petits pour pouvoir être déterminés.

*Sel de calcium.*



Il s'obtient comme les précédents ; il se dépose de ses solutions filtrées bouillantes et pas trop concentrées en beaux prismes rhomboïdaux obliques que j'ai pu déterminer.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par refroidissement en longues aiguilles prismatiques de 1 à 2 centimètres de long et quelquefois de 1 millimètre de largeur.

L'alcool le dissout mieux que l'eau, et c'est de sa solution dans l'alcool à 70° qu'on obtient, par évaporation lente, les plus beaux cristaux.

L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants :

|                                 | I.     | II.    |
|---------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance employée. | 1,0584 | 0,7865 |
| Perte en eau à 140° . . . . .   | 0,1017 | 0,0775 |

ce qui fait en centièmes :

|                                   |      |      |                                         |
|-----------------------------------|------|------|-----------------------------------------|
| H <sup>2</sup> O p. 100 . . . . . | 9.60 | 9.85 | Calculé : 9.30 H <sup>2</sup> O p. 100. |
|-----------------------------------|------|------|-----------------------------------------|

|                                    | I.     | II.    |
|------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance. . .         | 0,4285 | 0,4167 |
| SO <sup>4</sup> Ca trouvé. . . . . | 0,1670 | 0,1603 |

ce qui donne pour le poids de calcium en centièmes :

|                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| I. 11.46 p. 100. Ca | } Calculé : Ca p. 100, 11.49. |
| II. 11.29 —         |                               |

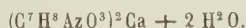
|                            | I.     | II.    |
|----------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance. . . | 0,6370 | 0,7480 |
| Ammoniaque trouvée. . .    | 0,0629 | 0,0748 |

ce qui donne pour le poids de l'azote en centièmes :

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| I. Az p. 100 : 8.13 | } Calculé : 8.04 p. 100. |
| II. — 8.23          |                          |

Le sel de calcium chauffé à l'étuve perd toute son eau de cristallisation à 140°. Un peu au-dessus de 150°, il brunit et se décompose complètement à une température supérieure.

Le résultat de l'analyse me permet de lui assigner la formule :



Le sel de calcium se dépose de sa solution alcoolique en cristaux très-nets, mais dont l'aspect et la forme varient probablement avec les conditions dans lesquelles a eu lieu la cristallisation, telles que la température, la concentration de la solution et la richesse en alcool du dissolvant. Je n'ai pas eu le temps d'étudier en détail l'influence que pouvait exercer sur la forme cristalline de ce produit chacun des états physiques que je viens de signaler. Je me bornerai à indiquer deux ou trois espèces de formes le plus fréquemment observées, en insistant surtout sur celle que j'ai pu déterminer.

Cette dernière est celle d'un prisme rhomboïdal oblique de

105°32', portant sur les angles E des facettes parallèles à la petite diagonale de la base, et sur les arêtes G une modification unique  $g^1$ , cette dernière n'existant souvent que sur une des arêtes; les mesures d'angles effectuées sont les suivantes :

$$\begin{aligned} mm &= 105^{\circ}32' \\ mg^1 &= 127^{\circ}25' \\ eg^1 &= 148^{\circ}30' \\ ee &= 62^{\circ}30' \\ me &= 123^{\circ}15' \\ em' &= 118^{\circ}42' \end{aligned}$$

Il m'a été impossible de déterminer la hauteur de ce prisme, n'ayant pu trouver un seul cristal offrant une base P suffisamment plane pour permettre d'obtenir une réflexion nette : toutes ces bases étaient concaves et constituées par la superposition de feuillets qui en rendaient la surface raboteuse.

Ces cristaux prismatiques n'ont été obtenus à cet état de netteté qu'une seule fois par évaporation très-lente d'une solution ayant déjà fourni une première cristallisation confuse, mais où j'ai retrouvé des cristaux d'une forme complètement différente de ceux que je viens de décrire. En effet, au lieu d'affecter la forme prismatique, ces cristaux sont constitués par l'accolement de deux pyramides hexagonales inclinées, terminées non par un sommet unique, mais par un dôme curviligne et qui me paraissent être, après un examen trop peu approfondi pour être décisif, des octaèdres du cinquième système cristallin, avec persistance des facettes E déjà signalées, et dont j'ai retrouvé l'inclinaison sur ces cristaux. Je n'ai pas eu le temps d'achever cette étude que je me promets de reprendre et de compléter.

Enfin, je signalerai une troisième forme cristalline que j'ai observée surtout dans les dépôts cristallins de formation rapide : ce sont des tables hexagonales rappelant celles de l'alun, sur le pourtour desquelles on retrouve des facettes rudimentaires conduisant probablement à l'octaèdre du cinquième système, sans que cependant je puisse rien affirmer à cet égard.

Le *sel de zinc* s'obtient comme les précédents et possède à peu près les mêmes propriétés : ce sont de fines aiguilles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool,

fusibles vers  $130^{\circ}$  en une masse pâteuse, transparente, se prenant par refroidissement en un verre amorphe, friable.

Les *sels de cobalt et de nickel* s'obtiennent par double décomposition entre l'éther acétylcyanacétique sodé et un sel de cobalt ou de nickel. Ils constituent des précipités amorphes l'un rouge, l'autre gris verdâtre, presque insolubles dans l'eau distillée, même bouillante, solubles dans l'alcool qui les abandonne par évaporation sous forme de croûtes cristallines rouges ou vertes.

Le *sel de cuivre* s'obtient comme les précédents, par double décomposition : c'est un précipité amorphe vert, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool même bouillant et qui se dépose de cette solution en petites paillettes d'un bleu verdâtre à reflets chatoyants.

Je n'ai pu obtenir le sel mercurique par double décomposition entre le sel desodium et le chlorure mercurique, mais en traitant une solution alcoolique d'éther acétylcyanacétique par de l'oxyde mercurique récemment précipité, j'ai obtenu une combinaison qui se présente sous forme d'une masse gélatineuse blanche quand elle vient d'être préparée et lavée à l'alcool, qui rougit en prenant un aspect corné par dessiccation, et très-altérable à la lumière qui la noircit à la surface.

Je n'ai pas encore analysé cette combinaison, mais elle me paraît être un produit d'addition de l'oxyde de mercure au produit de substitution du mercure à l'hydrogène métallique de l'éther acétylcyanacétique.

*Sel de plomb*,  $(C^7H^3AzO^3)^2Pb + 2H^2O$ . Le sel de plomb s'obtient par double décomposition comme la plupart des sels précédemment cités. C'est un précipité blanc amorphe qui, lavé à l'eau froide et redissous dans l'eau bouillante ou mieux dans l'alcool étendu de moitié d'eau, se dépose par refroidissement en cristaux aciculaires assez semblables au chlorure du même métal, quoique moins gros.

Ces cristaux sont insolubles ou fort peu solubles dans l'eau froide, mais ils se dissolvent assez bien dans une solution renfermant un excès d'azotate de plomb.

Ce sel m'a servi à contrôler les analyses élémentaires faites avec l'éther acétylcyanacétique.

*Analyse du sel de plomb.*

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Poids de la substance . . . . . | 0,538  |
| Perte à 105° . . . . .          | 0,0235 |

soit en centièmes :

$$\text{H}^2\text{O p. 100} = 4.20. \quad \text{Calculé : 3.27.}$$

Le dosage du métal m'a donné le résultat suivant :

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Poids de la substance sèche . . . . | 0,5155 |
| Sulfate de plomb trouvé . . . . .   | 0,2945 |

soit en centièmes :

$$\text{Pb p. 100} = 39.01. \quad \text{Calculé : 38.70}$$

*Dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote.*

|                                      | I.     | II.    |
|--------------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .      | 0,4563 | 0,4445 |
| Trouvé : CO <sup>2</sup> = . . . . . | 0,5208 | 0,5155 |
| — H <sup>2</sup> O = . . . . .       | 0,1494 | 0,1474 |

soit en centièmes :

|                      | I.    | II.   | Calculé. |
|----------------------|-------|-------|----------|
| C p. 100 = . . . . . | 31.10 | 31.62 | 31.50    |
| H p. 100 = . . . . . | 3.60  | 3.55  | 3.30     |

|                                   | I.     | II.    |
|-----------------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . . .   | 0,4769 | 0,4278 |
| AzH <sup>3</sup> trouvé . . . . . | 0,0306 | 0,0272 |

soit en centièmes :

|                       | I.   | II.  | Calculé. |
|-----------------------|------|------|----------|
| Az p. 100 = . . . . . | 5.28 | 5.23 | 5.20     |

Ce sel de plomb chauffé à 100° perd une molécule d'eau. Chauffé au-dessus de 105°, il se décompose sans perdre la seconde molécule d'eau de cristallisation qu'il renferme, et c'est à la formule (C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Pb + H<sup>2</sup>O que sont rapportés les résultats du dosage du plomb, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

En y ajoutant la molécule d'eau partie à 100°, j'arrive à la formule (C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>AzO<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Pb + 2 H<sup>2</sup>O qui représente le sel cristallisé.

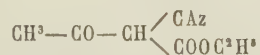
En résumé, tous les sels que je viens d'étudier, sauf un ou deux, se font remarquer par leur grande tendance à cristalliser,

leur solubilité en général faible dans l'eau, plus considérable dans l'alcool.

Ils se distinguent surtout par leur stabilité des composés analogues obtenus avec l'éther acétylacétique et étudiés par *Conrad* et *Oppenheim*.

### CHAPITRE III.

Dans les deux premiers chapitres de ce travail, j'ai exposé la préparation et les propriétés du produit cyané de substitution de l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution, établie d'après son mode de formation, ses réactions et ses produits de décomposition sous l'influence de divers agents peut être représentée par :



J'ai fait voir que dans cette formule il existait encore un atome d'hydrogène du groupement primitif  $\text{CH}^1$  susceptible d'être remplacé par un radical simple ou composé, et dans le chapitre II j'ai étudié une partie de ses dérivés, les dérivés métalliques.

Je vais exposer, dans cette dernière partie, quelques autres produits de substitution, en particulier les produits bromé, méthylé et éthylé de substitution que seuls j'ai eu le temps de préparer et d'étudier.

#### I. — ÉTHER ACÉTYLCYANOBROMACÉTIQUE.

Par action du brome sur l'éther acétylacétique en solution étherée, *Lippmann* (1) a obtenu un produit bromé d'addition répondant à la formule  $\text{C}^1\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Br}^2$ , liquide pesant, jaunâtre, d'une

(1) *LIPPMANN, Zeitschrift. f. Chemie*, 1869, p. 29.

odeur particulière et dont la formation n'est accompagnée d'aucun dégagement d'acide bromhydrique. Ce n'est donc pas un produit de substitution, mais simplement un produit d'addition.

Conrad (1), en opérant en présence du chloroforme, a obtenu un produit bromé dont la formation était accompagnée d'un dégagement abondant d'acide bromhydrique et qui, séparé de l'éther acétylacétique, du chloroforme et du brome en excès, constituait un liquide jaunâtre, *indistillable* et *incristallisable*, auquel il attribue la formule :  $C^6H^8Br^2O^3Br^2$ .

Ce serait donc un bromure d'éther dibromé.

Enfin, j'ai indiqué plus haut les dérivés obtenus par *Demarçay* par l'action de la potasse alcoolique sur les éthers isopropyl et isobutylacétylcétiques mono et dibromés.

J'ai essayé, à mon tour, de préparer le dérivé cyanobromé de l'éther acétylacétique et j'y suis arrivé de la façon suivante :

J'ai traité par une molécule de brome une molécule d'éther acétylcyanacétique soit pur, soit en solution chloroformique.

L'addition de brome étant faite peu à peu, j'ai observé une notable élévation de température, puis, après avoir ajouté la totalité du brome, j'ai chauffé au bain-marie le ballon contenant le mélange : il s'est dégagé, au bout de peu de temps, des vapeurs abondantes d'acide bromhydrique, et j'ai continué à chauffer jusqu'à disparition presque complète de ces vapeurs.

Le produit de la réaction, possédant une couleur rouge foncé, a été alors agité avec une solution de carbonate de soude pour enlever le brome non combiné et l'acide bromhydrique restant; cette solution alcaline s'est emparée en même temps de l'éther acétylcyanacétique non attaqué et qui s'y trouve en assez forte proportion, tandis qu'il se déposait au fond de la liqueur alcaline un liquide oléagineux d'un rouge jaunâtre.

Celui-ci a été enlevée à la solution alcaline par agitation avec de l'éther, et la solution étherée, décantée, desséchée sur du chlorure de calcium et décolorée au charbon animal, a été soumise à l'évaporation.

J'ai obtenu ainsi, après départ de tout l'éther par évaporation

(1) CONRAD, *Liebig's Annal.*, t. CLXXXVI, p. 232.

prolongée dans le vide, un liquide visqueux, d'un jaune-orange, se décomposant par distillation, même dans le vide, avec dégagement de vapeurs de brome et d'acide bromhydrique.

Ne parvenant pas à distiller ce produit, j'ai essayé de le purifier par cristallisation : placé dans un mélange réfrigérant à  $-15^{\circ}$ , ce liquide est devenu d'une viscosité telle, que j'ai pu sans en verser retourner le tube qui le renfermait, mais il ne s'est pas produit trace de cristaux.

J'ai alors abandonné le produit dans le vide pendant environ trois ou quatre semaines. Au bout de ce temps, je suis arrivé à obtenir quelques cristaux presque microscopiques, entremêlés d'aiguilles de 1 à 2 millimètres de longueur et d'une finesse extrême, mais qu'il m'a été impossible d'isoler du liquide visqueux où ils avaient pris naissance.

Ne pouvant purifier ce produit ni par distillation ni par cristallisation, je me suis décidé à faire l'analyse du liquide visqueux après l'avoir exposé dans le vide pendant un temps assez long.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

|                             | I.     | II.    |
|-----------------------------|--------|--------|
| Poids de la substance . . . | 0,7454 | 0,8981 |
| AgBr trouvé . . . . .       | 0,8767 | 1,0468 |

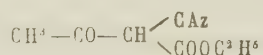
ce qui donne en centièmes :

|                     |
|---------------------|
| I. 50.04 Br p. 100. |
| II. 50.36 —         |

Or, en supposant au produit bromé de substitution la formule  $C^7H^8BrAzO^3$ , qui ne renferme que 33.76 de brome p. 100, la quantité fournie par l'analyse serait beaucoup trop forte, tandis qu'elle correspond à peu près exactement à la formule  $C^7H^8BrAzO^3Br$ , analogue à celle attribuée par Conrad au produit bromé dérivé de l'éther acétylacétique obtenu par lui.

La proportion pour 100 de brome renfermé dans la molécule  $C^7H^8BrAzO^3Br$  est de  $Br\ p. 100 = 50.95$ , proportion qui se rapproche beaucoup de celle accusée par l'analyse.

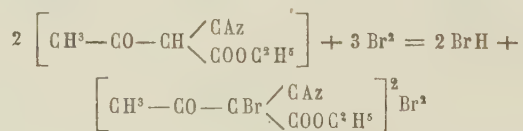
La constitution de ce produit bromé pourra se déduire facilement de celle de l'éther acétylcyanacétique qui est connue. En effet, dans celui-ci



la substitution du brome ne peut se porter que sur deux groupements hydrocarbonés : l'un,  $\text{CH}^3-\text{CO}$ , substitué lui-même à 1 atome d'hydrogène de l'éther acétique ; l'autre,  $\text{CH}$ , résidu du radical  $\text{CH}^3$  de la molécule fondamentale d'acétate d'éthyle qui, par substitution, a donné naissance à l'éther acétylcyanacétique.

Or, connaissant la propriété que possède l'éther acétylcyanacétique plus encore que l'éther acétylacétique dont il dérive, de donner des composés métalliques de substitution par action directe des solutions alcalines, composés dans lesquels la substitution porte sur le groupement  $\text{CH}^3$  ou sur son résidu  $\text{CH}$ , il est évident que ce ne peut être que sur ce groupement  $\text{CH}$  de l'éther acétylcyanacétique qu'a porté la substitution du brome dans le cas présent, et la preuve en est que ce composé bromé est non-seulement insoluble dans une solution de carbonate alcalin, mais même dans les solutions aqueuses de potasse et de soude caustiques, ce qui a permis d'en séparer l'éther acétylcyanacétique non transformé : ceci n'aurait pas eu lieu si la substitution du brome avait affecté l'hydrogène du radical  $\text{CH}^3-\text{CO}$ .

Je suis donc autorisé à formuler la réaction :



Je ferai remarquer encore que, quel que soit le mode opératoire, qu'on agisse sur l'éther acétylcyanacétique pur ou sur sa solution chloroformique, le rendement en produit bromé est très-minime : une grande quantité de brome ne prend pas part à la réaction et il reste par conséquent une forte proportion d'éther non attaqué.

En employant 10 grammes d'éther acétylcyanacétique pur et 16 grammes de brome, quantités correspondant à la théorie, je n'ai pas obtenu plus de 3 à 4 grammes de produit bromé sirupeux.

J'aurais voulu étudier aussi les produits de décomposition de ce produit bromé sous l'influence de la potasse et vérifier ce que la théorie permet d'entrevoir, si la décomposition se fait dans le même sens que celle de l'éther acétylcyanacétique ; mais la diffi-

culté d'obtenir ce produit suffisamment pur et son rendement si minime m'en ont empêché jusqu'ici.

## II. — ÉTHER ÉTHYLACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai essayé d'obtenir ce dérivé en suivant le procédé indiqué par *Conrad et Limpach*, pour la préparation de l'éther éthylacétalcétique.

Ce procédé consiste à dissoudre, dans environ dix fois son poids d'alcool absolu, une quantité déterminée (10 grammes par exemple) de sodium et à ajouter à cette dissolution un poids d'éther acétalcétique calculé d'après la quantité de sodium employé. On obtient ainsi instantanément l'éther sodacétalcétique, auquel on ajoute alors une quantité d'éther iodhydrique correspondant au sodium dissous, et l'on chauffe au bain d'eau dans un appareil à reflux jusqu'à ce que le liquide ne bleuisse plus le papier de tournesol. On ajoute alors de l'eau qui sépare l'éther obtenu sous forme d'une couche huileuse, qu'on décante, qu'on lave et qu'on rectifie.

En partant de l'éther acétalcyanacétique et en suivant exactement les indications de ces auteurs, je n'ai pu arriver à une substitution même partielle : au bout de trois ou quatre heures de contact à la température du bain-marie, je n'ai, en ajoutant de l'eau, séparé qu'une couche dense constituée par l'éther iodhydrique. La solution hydro-alcoolique qui surnageait renfermait de l'éther acétalcyanacétique sodé, d'où j'ai retiré l'éther acétalcyanacétique en acidulant à l'acide sulfurique.

Un autre essai dans lequel j'ai fait agir l'éther iodhydrique sur l'éther acétalcyanacétique sodé sans l'intermédiaire de l'alcool et en vase scellé, ne m'a pas donné de meilleur résultat.

Dans ces conditions, j'ai cherché à arriver à mon but en intervertissant l'ordre de mes essais. Au lieu de traiter l'éther acétalcyanacétique sodé par l'iodure d'éthyle, j'ai préparé d'abord l'éther éthylacétalcétique en suivant le procédé que j'ai exposé plus haut, et c'est sur ce produit que j'ai fait agir successivement le sodium et le chlorure de cyanogène.

Dans une solution de 65 grammes d'éther acétylacétique dans son poids d'alcool, j'ai ajouté 10 grammes de sodium coupé en petits fragments, puis 78 grammes d'iodure d'éthyle; j'ai chauffé au bain-marie pendant deux heures environ. Au bout de ce temps, j'ai précipité par l'eau, qui a séparé un liquide étheré qui, décanté et lavé, a été rectifié au thermomètre. J'ai obtenu un liquide incolore bouillant à  $195^{\circ}$ , d'une odeur agréable: c'était l'éther éthylacétylacétique; cet éther bouillait à  $92^{\circ}$  sous une pression de  $0^{\text{m}},020$  de mercure.

J'ai ensuite dissous  $2^{\text{gr}},30$  de sodium dans 20 grammes d'alcool absolu, j'y ai ajouté  $15^{\text{gr}},8$  d'éther éthylacétylacétique et j'ai fait passer un courant de chlorure de cyanogène sec.

Le liquide s'est échauffé pendant la réaction, s'est troublé et est devenu d'un blanc laiteux épais; après saturation par le chlorure de cyanogène, j'ai ajouté environ 40 à 50 centimètres cubes d'eau distillée qui a provoqué la séparation en deux couches: la couche supérieure, constituée par l'éther éthylcyané, a été décantée et le liquide aqueux a été agité avec de l'éther pour enlever encore de petites quantités de ce produit restées en dissolution dans le liquide aqueux à la faveur de l'alcool.

La solution aqueuse ainsi épuisée, additionnée d'acide sulfurique et agitée avec de l'éther, a fourni encore quelque peu d'éther éthylacétylacétique non transformé.

Le produit éthylcyané, joint à l'éther qui a servi au premier épuisement, a été distillé au bain-marie pour en retirer l'éther; le résidu, rectifié au thermomètre dans le vide (pression de  $0^{\text{m}},015$  à  $0^{\text{m}},020$ ), a distillé presque en totalité à la température de  $103^{\circ}$  à  $105^{\circ}$ .

Le produit recueilli à cette température est un liquide incolore d'une odeur étherée plus douce que celle de l'éther acétylacétique; il se colore au bout de deux jours en jaune-citron.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, insoluble *dans les solutions alcalines*, propriété commune avec le produit bromé que j'ai étudié et qui indique une similitude de constitution.

Sa densité à  $+ 20^{\circ}$  est de 0,976.

L'analyse élémentaire de ce corps m'a donné les résultats suivants :

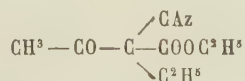
Poids de la substance. . . . 0,1968  
 Trouvé : C O<sup>2</sup> = 0,4264  
 — H<sup>2</sup>O = 0,1332

ce qui fait en centièmes :

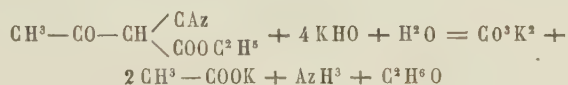
Trouvé : C p. 100 = 59.08      Calculé d'après      { C p. 100 = 59.01  
 — H p. 100 = 7.53      la formule C<sup>9</sup>H<sup>13</sup>AzO<sup>3</sup> : { H p. 100 = 7.10

Quant aux propriétés chimiques de ce corps, je me suis borné à étudier les produits de décomposition qu'il donne sous l'influence de la potasse.

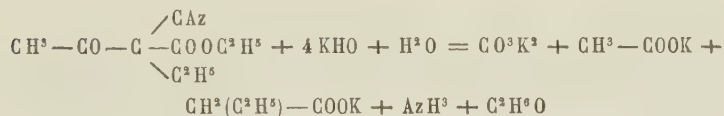
En effet, si l'éther éthylacétylcyanacétique possède la constitution :



que permet de lui attribuer son mode de formation et par analogie avec l'éther acétylcyanacétique, l'action de la potasse qui a dédoublé ce dernier d'après l'équation :



devra, si la décomposition a lieu dans le même sens, dédoubler l'éther éthylcyané d'après la formule :



c'est-à-dire qu'au lieu d'obtenir deux molécules d'acide acétique, on obtiendra une molécule d'acide acétique et une molécule d'acide butyrique, qui devra, dans cette hypothèse, être de l'acide butyrique normal: tous les autres produits de décomposition restant les mêmes. Pour vérifier cette hypothèse, je traite dans un appareil à reflux 9 grammes ( $\frac{1}{20}$  de molécule) d'éther éthylacétylcyanacétique par 12 grammes de potasse caustique à l'alcool renfermant 77 p. 100 d'alcali caustique, en présence de 80 à 100

centimètres cubes d'alcool. Je fais bouillir pendant 5 à 6 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, dont la production est abondante. J'ajoute alors au liquide son volume d'eau distillée et j'agite avec de l'éther : le liquide éthéré, décanté et évaporé, a laissé un faible résidu où j'ai retrouvé encore un peu d'éther éthylacétylcyanacétique non décomposé.

La solution aqueuse, décantée, a été additionnée d'un excès d'acide sulfurique qui a produit un vif dégagement d'acide carbonique, et de nouveau agitée avec de l'éther.

Après décantation, la solution éthérée a été distillée au bain-marie. Le résidu de cette distillation était un liquide brun rougeâtre que j'ai rectifié au thermomètre.

Au-dessous de  $100^{\circ}$ , il a passé encore un peu d'éther et d'alcool : il a encore distillé jusqu'à  $105^{\circ}$  quelques gouttes d'un liquide acide d'odeur acétique, qui a été exactement neutralisé par du carbonate de soude et évaporé.

A partir de  $105^{\circ}$ , le thermomètre est monté rapidement jusqu'à  $158^{\circ}$ , température à laquelle j'ai recueilli quelques gouttes d'un liquide incolore possédant l'odeur très-franche de l'acide butyrique.

La température n'a pas dépassé  $158^{\circ}$  et il est resté dans le rectificateur une masse poisseuse noirâtre.

J'ai repris alors le produit de l'évaporation de la portion ayant passé à la distillation au-dessous de  $105^{\circ}$  et neutralisé par le carbonate de soude : une partie de ces cristaux dissous dans l'eau et additionnés de perchlorure de fer m'ont donné la coloration rouge due à l'acétate ferrique ; une autre portion de ces cristaux chauffés avec cinq ou six gouttes d'acide sulfurique concentré en présence de l'alcool ont dégagé de l'éther acétique caractérisé par son odeur.

J'avais donc déjà retrouvé trois des produits de décomposition prévus : l'acide carbonique, l'ammoniaque et l'acide acétique. L'alcool ne pouvait être recherché, puisque j'avais opéré en solution alcoolique. Restait à caractériser l'acide butyrique. Pour cela, j'ai chauffé dans un tube une goutte du liquide distillé à  $158^{\circ}$  avec de l'acide sulfurique et de l'alcool ; j'ai obtenu l'odeur caractéristique d'ananas que possède l'éther butyrique.

Le restant de ce liquide, dissous dans l'eau, a été neutralisé par

du carbonate de baryum : la solution, filtrée chaude, a été additionnée d'un excès de nitrate d'argent qui y a produit un abondant précipité blanc que j'ai recueilli sur filtre, lavé à l'eau distillée et redissous dans l'eau bouillante. La solution argentique, filtrée bouillante, a abandonné, par refroidissement dans un lieu obscur, des cristaux blancs que j'ai isolés, desséchés et analysés :

Poids du sel d'argent sec : 0,5115

Ag Cl trouvé : 0,3750

ce qui fait en centièmes :

Ag p. 100 = 5.521

Calculé d'après la formule  $C^4H^7AgO^3$  : Ag p. 100 = 5.538.

C'était donc bien de l'acide butyrique que j'ai obtenu, ainsi que la théorie permettait de le prévoir.

Il m'a été impossible de vérifier si c'était bien de l'acide butyrique normal que j'avais obtenu, vu la minime quantité de ce corps que je suis arrivé à isoler.

Je reprendrai plus tard cette question et ne doute pas d'arriver à confirmer les prévisions que j'ai indiquées.

### III. — ÉTHER MÉTHYLACÉTYLCYANACÉTIQUE.

J'ai préparé le produit méthylé de substitution de l'éther acétylcyanacétique absolument de la même manière que le précédent.

J'ai éprouvé le même insuccès en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'éther acétylcyanacétique sodé, et ne suis arrivé à obtenir ce produit qu'en intervertissant l'ordre des opérations.

J'ai donc traité 65 grammes d'éther acétylacétique en dissolution dans l'alcool absolu par 10 grammes de sodium et ajouté au liquide 71 grammes d'iodure de méthyle. J'ai achevé la préparation et la purification comme je l'ai indiqué plus haut et j'ai obtenu ainsi l'éther méthylacétylacétique, liquide incolore d'une odeur étherée rappelant un peu l'essence d'anis et bouillant à  $186^{\circ}8$  à la pression ordinaire et à  $85^{\circ}-87^{\circ}$  à la pression de 0<sup>m</sup>,020.

Cet éther à son tour a été solidé et traité par le chlorure de cyanogène dans les proportions suivantes :

Dans 15 grammes d'alcool absolu je fais dissoudre 2<sup>gr</sup>,30 de sodium et j'y ajoute 14<sup>gr</sup>,40 d'éther méthylacétylacétique.

Dans cette solution je fais passer un courant de chlorure de cyanogène sec, dont l'action est accompagnée des mêmes phénomènes physiques que dans le cas précédent.

Le liquide, additionné d'eau, est épuisé à l'éther qui enlève le produit méthylcyané qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on rectifie.

Le liquide ainsi obtenu est limpide, incolore, d'une densité de 0,946 à + 20°. Bouillant à 90°-92° sous une pression de 0<sup>m</sup>,020.

Il se décompose partiellement comme le produit éthylcyané en jaunissant, et est comme lui insoluble dans la potasse.

L'analyse de ce corps m'a donné :

Poids de la substance : 0,2849

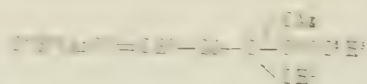
Trouve : C<sup>02</sup> = 0,5926

— H<sup>20</sup> = 0,1235

ce qui fait, en centièmes :

|           | Calculé | Observé |
|-----------|---------|---------|
| C, p. 100 | 62,71   | 59,26   |
| H, p. 100 | 13,29   | 12,35   |

J'assigne à ce composé la formule probable :



quoique le temps m'ait manqué pour en étudier les produits de décomposition sous l'influence de la potasse qui, dans ce cas, devait me donner de l'acide propionique.

Je ne me fonde, pour lui donner cette formule, que sur les grandes analogies qui existent entre lui et le produit éthylé que j'ai mieux étudié, quoique encore d'une façon incomplète.

## CONCLUSIONS.

En résumé, ce travail comprend :

1° La préparation et l'étude de l'éther acétylcyanacétique, son analyse et ses propriétés.

2° L'étude chimique de ses sels de sodium, de calcium (1).

3° L'étude cristallographique du sel de calcium.

4° La préparation et l'analyse complète du sel de plomb.

5° La préparation des sels de calcium, strontium, magnésium, zinc, nickel, cobalt, mercure et cuivre.

6° La préparation et l'analyse du dérivé cyanobromé de l'éther acétylacétique.

7° La préparation et les propriétés du dérivé éthylcyané de cet éther.

8° Enfin, la préparation et l'étude du dérivé méthylcyané de ce même éther.

(1) Ces deux premiers paragraphes ont été étudiés en commun avec M. le professeur Haller.

Nancy, le 7 juillet 1882.

A. HELD.

Vu : Bon pour soutenance.

Nancy, le 7 juillet 1882,

Vu et permis d'imprimer :

*Le Recteur,*

M. E. MOURIN.

*Le Président,*

JACQUEMIN.









---

NANCY. — IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C<sup>ie</sup>.

---